

10 / 509385

PCT/JP03/04119

日 本 国 特 許 庁

06.05.03

JAPAN PATENT OFFICE

27 SEP 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月29日

REC'D 27 JUN 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-097435

WIPO

PCT

[ST.10/C]:

[JP2002-097435]

出 願 人

Applicant(s):

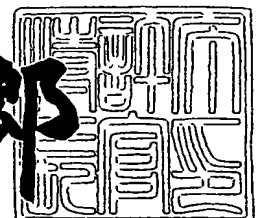
三洋化成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3043906

【書類名】 特許願

【整理番号】 P5593

【提出日】 平成14年 3月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D123/26

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 中山 浩光

【発明者】

【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内

【氏名】 井上 裕文

【特許出願人】

【識別番号】 000002288

【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社

【代表者】 筧 哲男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033031

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱架橋性樹脂エマルション

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和ジカルボン酸および／またはその無水物（a1-1）とポリオレフィンを熱減成することによって得られる数平均分子量1,500～20,000の低分子量ポリオレフィン（a1-2）との反応生成物（a1）と、数平均分子量700～20,000、ガラス転移温度 $-65\sim 40^{\circ}\text{C}$ のアクリル樹脂（a2）とからなり、（a1）と（a2）の合計重量に基づく（a2）が1～50%である組成物（a）からなるエマルション（A）と、（a1）と反応し得る官能基を分子中に少なくとも2個有する化合物（b）からなるエマルション（B）とからなり、（a）と（b）の重量比が99：1～50：50であることを特徴とする熱架橋性樹脂エマルション。

【請求項2】 （a2）が不飽和炭化水素（c）、カルボキシ基含有ビニルモノマー（塩）（d）およびアルキル（メタ）アクリレート（g）からなる群から選ばれるエチレン性不飽和モノマーの（共）重合物である請求項1記載のエマルション

【請求項3】 （a）の融点が $-45\sim 120^{\circ}\text{C}$ である請求項1または2記載のエマルション。

【請求項4】 （a1）と（b）との反応温度が、 $0\sim 110^{\circ}\text{C}$ である請求項1～3いずれか記載のエマルション。

【請求項5】 （a1）と反応し得る官能基がエポキシ基およびカルボジイミド基からなる群から選ばれる1種または2種以上である請求項1～4いずれか記載のエマルション。

【請求項6】 さらに、着色料、分散剤、反応促進剤、補強剤、つや消し剤、難燃剤、酸化防止剤および／または紫外線吸収剤を含有させてなる請求項1～5いずれか記載のエマルション。

【請求項7】 ポリオレフィン樹脂からなるプラスチック基材の表面処理用プライマーである請求項1～6いずれか記載のエマルション。

【請求項 8】 ポリオレフィン樹脂からなるプラスチック基材の表面に請求項 1～7 いずれか記載のエマルションを塗布した後、さらに 1 種以上の塗料を塗布して定着させることからなる塗装方法。

【請求項 9】 請求項 8 記載の方法により塗装された塗装物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術】

本発明は熱架橋性樹脂エマルションに関し、さらに詳しくは、燃焼時にダイオキシン発生の原因となるハロゲンを含む樹脂を使用することなく、また有機溶剤を使用しなくても基材樹脂に塗布可能な該熱架橋性樹脂エマルションに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、自動車内外装材料などに用いられるポリオレフィン樹脂からなるプラスチック基材の塗装性（造膜性、接着性等）を改良するプライマーとしては、ポリオレフィン樹脂の塩素化物をトルエン等の溶剤に溶解したものが使用されており、中でも無水マレイン酸変性ポリオレフィンの塩素化物をトルエンに溶解したものが一般的である（例えば、特開昭 5 9 - 1 8 7 0 6 3）。ところが、近年の環境に対する配慮から塩素化物が敬遠されてきており、ポリオレフィン樹脂を塩素化する代わりにポリオレフィン樹脂にアクリル樹脂をグラフトするなどして溶剤への溶解性を付与し、それによって低下する耐ガソール性を架橋によって補うタイプも考えられている（例えば、特開昭 6 2 - 2 8 3 1 3 4）。さらにポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂およびウレタン樹脂のそれぞれのエマルションを組み合わせた完全水系化可能なプライマーも提案されている（例えば、特開平 6 - 3 3 6 5 6 8）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記アクリル樹脂グラフト化ポリオレフィン樹脂を用いたプライマーは基本的に溶剤を併用するタイプであり、近年の V O C 規制に対応した環

境配慮材料としてはふさわしくない。また、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂およびウレタン樹脂の各エマルジョンを組み合わせたタイプでは、プラスチック基材に塗布、乾燥した際に各樹脂が相溶せず、それらの中で最も溶融粘度の高いポリオレフィン樹脂が流動・造膜しにくいため、十分な接着性を発現できないという欠点がある。

本発明の目的は、ハロゲンや有機溶剤を含有せず、ポリオレフィン樹脂からなるプラスチック基材の塗装性を改良する熱架橋性樹脂エマルジョンを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これらの問題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0005】

すなわち本発明は、不飽和ジカルボン酸および／またはその無水物（a1-1）とポリオレフィンを熱減成することによって得られる数平均分子量1,500～20,000の低分子量ポリオレフィン（a1-2）との反応生成物（a1）と、数平均分子量（以下Mnと略記）700～20,000、ガラス転移温度-55～40℃のアクリル樹脂（a2）とからなり、（a1）と（a2）の合計重量に基づく（a2）が50%以下である組成物（a）からなるエマルジョン（A）と、（a1）と反応し得る官能基を分子中に少なくとも2個有する化合物（b）からなるエマルジョン（B）とからなり、（a）と（b）の重量比が99:1～50:50であることを特徴とする熱架橋性樹脂エマルジョン；該エマルジョンを塗布した後、さらに1種以上の塗料を塗布して定着させることからなる塗装方法；並びに、該塗装方法により塗装された塗装物である。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明における不飽和ジカルボン酸および／またはその無水物（a1-1）のうち不飽和ジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、芳香環含有ジカルボン酸が挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、炭素数3～18、好ましくは炭素数4～12、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アリルマロン酸が挙げられる。

脂環式ジカルボン酸としては、炭素数24以下、好ましくは8～16、例えば、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸が挙げられる。

芳香環含有ジカルボン酸としては、炭素数24以下、好ましくは8～16の例えば、フェニルマレイン酸等が挙げられる。

不飽和ジカルボン酸の無水物としてはこれら不飽和ジカルボン酸の無水物が挙げられる。

これらのうち、(a1-2)との相溶性、反応性または反応生成物(a1)の溶融粘度の観点から、好ましいのは不飽和ジカルボン酸の無水物、さらに好ましいのは、脂肪族ジカルボン酸の無水物、とくに好ましいのは無水マレイン酸である。

【0007】

本発明における低分子量ポリオレフィン(a1-2)としては、エチレン系重合体〔高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレンと他の1種以上の炭素数4～30のビニル化合物〔 α -オレフィン(1-ブテン、1-ヘキセン、1-ドデセン等)、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸等〕との共重合体(共重合比30/70～99/1)等〕、プロピレン系重合体〔ポリプロピレン、プロピレンと他の1種以上のビニル化合物(前記のもの)との共重合体(共重合比30/70～99/1)等〕、エチレン・プロピレン共重合体(共重合比0.5/99.5～30/70)、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1等のポリオレフィンの低分子量重合体が挙げられる。

これらのうち溶融粘度および基材との接着性の観点から好ましいのは、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、およびさらに好ましいのはプロピレン・ α -オレフィン共重合体である。

【0008】

低分子量ポリオレフィン(a1-2)のMnは、通常1,500～20,000、好ましくは2,000～12,000である。1,500未満では本発明の

熱架橋性樹脂エマルションをプラスチック基材に塗布して形成される塗膜の耐ガソール性が悪化し、20,000を超えると(a1-1)の反応による付加が不十分となり、上塗り塗料の塗膜との接着性が低下する。

【0009】

該低分子量ポリオレフィン(a1-2)の炭素1,000個当たりの二重結合量は、好ましくは0.1個以上、(a1-1)との反応性の観点からさらに好ましいのは0.5~1.5個である。

【0010】

低分子量ポリオレフィン(a1-2)の製造法としては重合法および高分子量ポリオレフィンからの機械的、熱的、化学的減成法が挙げられ、これらのうち下記の観点から好ましいのは減成法、さらに好ましいのは熱減成法である。

即ち、熱減成法では他の方法より低分子量のものが得られやすく、該低分子量ポリオレフィン(a1-1)による(a1)への変性が容易で、該(a1)からなる熱架橋性樹脂エマルションをプラスチック基材にコーティングしたときの造膜性により優れており、形成された塗膜と上塗り塗料の塗膜との接着性にもより優れている。

【0011】

熱減成法としては特に限定されないが、通常 M_n 50,000~150,000の高分子量ポリオレフィンを不活性ガス中、通常300~450℃で0.5~10時間熱減成する方法(例えば、特開平3-62804号公報)が挙げられる。

【0012】

本発明における反応生成物(a1)は低分子量ポリオレフィン(a1-2)に不飽和ジカルボン酸および/またはその無水物(a1-1)を反応させて得られる。製法は特に限定されるものではないが、例えば(1)熔融状態の(a1-2)に(a1-1)を混合した後、必要により有機過酸化物(ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイドなど)の存在下[(a1-1)と(a1-2)の合計重量に基づいて通常0.1~10%、好ましくは0.5~5%]加熱(通常100~220℃、好ましくは140~200℃)する方法、(2)(a

1-1)、(a1-2) および溶剤 (トルエン、キシレンなど) を混合した後、必要により有機過酸化物 (前記のもの) の存在下 (前記の使用量) 加熱 (通常 80~180℃、好ましくは 110~150℃) する方法および (3) 2 軸押し出し機で (a1-2) と (a1-1) を 80~140℃ で混練中に有機過酸化物 (前記の種類、使用量) を添加する方法が挙げられる。これらの方法のうち、副生物が少なく均一な反応が可能である観点から好ましいのは (2) の方法である。

【0013】

本発明における (a1) の酸変性度は特に限定されるものではないが、プラスチック基材への接着性と架橋後の耐ガソール性の観点から、酸価は通常 5~100 mg KOH/g、好ましくは 10~80 mg KOH/g、更に好ましくは 20~60 mg KOH/g である。

【0014】

本発明におけるアクリル樹脂 (a2) はエチレン性不飽和モノマーを 1 種単独重合または 2 種以上共重合したものである。

【0015】

上記エチレン性不飽和モノマーとしては、下記 (c) ~ (h) が挙げられる。

- (c) 不飽和炭化水素
- (d) カルボキシル基含有ビニルモノマー (塩)
- (e) 麟酸基含有ビニルモノマー (塩)
- (f) ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン、サルファイド基含有モノマー、不飽和カルボン酸ジエステル、スルホン基含有ビニルモノマー
- (g) アルキル (メタ) アクリレート
- (h) (ポリ) オキシアルキレン鎖を有するビニルモノマー

【0016】

以下上記 (c) ~ (h) の具体例を挙げる。

(c) 不飽和炭化水素

(c1) 脂肪族炭化水素 (炭素数 2~18 またはそれ以上) : エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、前記以外の α -オレフィン、ジエン化合物 (ブタ

ジエン、イソプレン、1, 4-ペンタジエン、1, 6-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなど) など

(c 2) 脂環式炭化水素 (炭素数 4 ~ 18 またはそれ以上) : シクロヘキセン、(ジ) シクロペンタジエン、ピネン、リモネン、インデン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンビシクロヘプテンなど

(c 3) 芳香環含有炭化水素 (炭素数 8 ~ 20 またはそれ以上) : スチレン化合物 (スチレン、 α -メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレンなど)、ビニルトルエン、クロチルベンゼン、ビニルナフタレン、ポリエン化合物 (ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルケトン、トリビニルベンゼンなど) など

【0017】

(d) カルボキシル基含有ビニルモノマー (塩)

(d 1) モノカルボン酸 (炭素数 3 ~ 15) : (メタ) アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸など

(d 2) ジカルボン酸 (炭素数 4 ~ 15) : (無水) マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸など

(d 3) ジカルボン酸モノエステル : 上記ジカルボン酸のモノアルキル (炭素数 1 ~ 8 またはそれ以上) エステル、例えばマレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、シトラコン酸モノアルキルエステル

(d 4) カルボキシル基含有ビニルモノマーの塩

上記モノマーのアルカリ金属 (ナトリウム、カリウムなど) 塩、アルカリ土類金属 (カルシウム、マグネシウムなど) 塩、アミン (炭素数 2 ~ 24) 塩およびアンモニウム塩など

【0018】

(e) 燐酸基含有ビニルモノマー (塩)

炭素数 5 ~ 30、例えば (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキル (アルキル基の炭素数 1 ~ 24) 燐酸モノエステル [2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリロ

イルホスフェート、フェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェートなど]
 、(メタ)アクリル酸アルキル(アルキル基の炭素数1~24)ホスホン酸(塩)
) [2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸(塩) など]

【0019】

(f) ビニルエステル、ビニルエーテル、ビニルケトン、サルファイド基含有モノマー、不飽和カルボン酸ジエステル、スルホン基含有ビニルモノマー

(f 1) ビニルエステル

- ・脂肪族ビニルエステル(炭素数4~15、例えば酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルアジペート、イソプロペニルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート)
- ・芳香族ビニルエステル(炭素数9~20、例えばジアリルフタレート、メチル-4-ビニルベンゾエート、アセトキシスチレン)

(f 2) ビニルエーテル

- ・脂肪族ビニルエーテル(炭素数3~15、ビニルアルキル(炭素数1~10)エーテル、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテル; ビニルアルコキシ(炭素数1~6)アルキル(炭素数1~4)エーテル、例えばビニル-2-メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、ビニル-2-ブトキシエチルエーテル、3, 4-ジヒドロ-1, 2-ピラン、2-ブトキシ-2'-ビニロキシジエチルエーテル、ビニル-2-エチルメルカプトエチルエーテル、ポリ(2~4)(メタ)アリロキシアルカン(炭素数2~6) [ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタンなど])
- ・芳香族ビニルエーテル(炭素数8~20、例えばビニルフェニルエーテル、フェノキシスチレン)

(f 3) ビニルケトン

- ・脂肪族ビニルケトン(炭素数4~25、例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン)
- ・芳香族ビニルケトン(炭素数9~21、例えばビニルフェニルケトン)

(f 4) サルファイド基含有モノマー

炭素数 4～20 のサルファイド基含有モノマー、例えばジビニルサルファイド、*p*-ビニルジフェニルサルファイド、ビニルエチルサルファイド

(f 5) 不飽和カルボン酸ジエステル

炭素数 4～34 の不飽和カルボン酸ジエステル、例えばジアルキルフマレート（2 個のアルキル基は、炭素数 1～22 の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基）、ジアルキルマレエート（2 個のアルキル基は、炭素数 1～22 の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基）

(f 6) スルホン基含有ビニルモノマー

炭素数 4～25、例えばビニルエチルスルホン、ジビニルスルホン、ジビニルスルホキサイド、ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、メチルビニルスルホサクシネート、スチレンスルホン酸、 α -メチルスチレンスルホン酸）、スルホプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシー-3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエタンスルホン酸、3-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-（メタ）アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、アルキル（炭素数 3～18）アリルスルホコハク酸

【0020】

(g) アルキル（メタ）アクリレート

炭素数 1～50 のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレート

【0021】

(h) (ポリ) ($n=1\sim30$) オキシアルキレン（炭素数 2～4）鎖を有するビニルモノマー

ポリアルキレングリコール ($M_n 100 \sim 1,000$) ジ (メタ) アクリレート、例えばポリエチレングリコール ($M_n 300$) ジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール ($M_n 500$) ジ (メタ) アクリレート；ポリオキシアルキレンモノオール、例えばポリオキシアルキレンアルキル (炭素数 $1 \sim 18$) エーテル (メタ) アクリレート [メチルアルコールエチレンオキシド (以下EOと略記) 10モル付加物 (メタ) アクリレート、ラウリルアルコールEO30モル付加物 (メタ) アクリレート]

【0022】

上記エチレン性不飽和モノマーのうち、(a1)との相溶性または塗膜の耐ガソール性の観点から好ましいのは、(c)、(g)および(d)からなる群から選ばれる1種または2種以上であり、更に好ましいのは(メタ)アクリル酸／ブチル(メタ)アクリレート／ドデシル(メタ)アクリレートの組み合わせである。

アクリル樹脂(a2)として好ましいのは(c)、(g)および(d)からなる群から選ばれる1種または2種以上のモノマーの(共)重合体であり、さらに好ましいのはドデシル(メタ)アクリレート／ブチル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸の共重合体 [共重合比 (重量比) $10 \sim 90 / 5 \sim 40 / 0.5 \sim 30$] である。

【0023】

(a2)の M_n は通常 $700 \sim 20,000$ 、好ましくは $3,000 \sim 15,000$ 、更に好ましくは $4,000 \sim 12,000$ である。 M_n が700未満であると塗膜の耐ガソール性が悪化し、20,000を超えると(a1)と混合した際の溶融粘度が高くなり、基材樹脂に塗布したときの造膜性能が不十分となるため、上塗り塗料の塗膜との接着性が低下する。

また、(a2)のガラス転移温度 (以下 T_g と略記) は通常 $-65 \sim 40^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-63 \sim 30^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $-60 \sim 20^\circ\text{C}$ である。 T_g が -65°C 未満であると塗膜の耐ガソール性が悪化し、 40°C を超えると(a1)と混合した際の溶融粘度が高くなり、基材樹脂に塗布したときの造膜性能が不十分となるため、上塗り塗料の塗膜との接着性が低下する。

【0024】

(a.2)の重合方法としては、公知の溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合および塊状重合と溶液重合の組み合わせなどの任意の方法を選択できるが、これらの重合方法のうち好ましいのは、(a1)との混合後にエマルション化できる溶液重合である。例えば溶液重合は具体的には、使用するモノマーすべてを溶解し得る溶剤（キシレン、トルエンなど）に混合溶解（必要によりアルコール、チオールなどの公知の連鎖移動剤を含有させてもよい）し、20～220℃に加熱した後、開始剤および／または開始剤の溶剤（溶剤は上記例示したものと同一のものでも異なってもよい）溶液を0.5～6時間かけて滴下後、70～220℃で0.5～48時間反応する。

【0025】

重合時に用いる重合開始剤としては、特に限定されず、アゾ系開始剤（アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなど）；過酸化物系開始剤（ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジクミルパーオキシドなど）；分子内に2つ以上のパーオキシド基を有する多官能性重合開始剤〔2,2-ビス（4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、1,1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレートなど〕；分子内に2つ以上のパーオキシド基と1つ以上の重合性不飽和基を有する多官能性重合開始剤（ジアリルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネートなど）などが挙げられる。

【0026】

本発明における組成物(a)は(a1)と(a2)の混合物であり、(a2)の混合割合は(a1)と(a2)の合計重量に基づいて通常1～50%、好ましくは5～35%、さらに好ましくは10～25%である。(a2)が1%未満では造膜性が悪くなり、50%を超えると基材樹脂との接着性が低下する。

(a1)と(a2)の混合方法は特に限定はされないが、後のエマルション化の前に予め混合されていることが必要である。例えば、押し出し機による熔融混合方法、溶剤に溶かして混合する方法等が挙げられる。

【0027】

本発明における(a)の融点は造膜性の観点から好ましくは $-45 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-40 \sim 90^{\circ}\text{C}$ である。即ち、本発明の熱架橋性樹脂エマルションはプラスチック基材の表面に塗布された後に、 $30 \sim 120^{\circ}\text{C}$ で乾燥され、その上に上塗り塗料を塗装した後に焼き付けられる(本焼き付け)ため、上塗り塗料の塗装前までに造膜している必要がある。

【0028】

本発明におけるエマルション(A)の作成方法は特に限定されないが、例えば、組成物(a)をトルエンなどの溶剤に溶解し、ディスパーサー等で攪拌乳化した後、加熱減圧下で溶剤を留去する方法や(a)の融点以上に加熱した後、乳化する方法が挙げられる。また乳化方法としては、界面活性剤(非イオン性、カチオン性、アニオン性および両性の界面活性剤)などの乳化剤[使用量は(a1)と(a2)の合計重量に基づいて通常 $0.1 \sim 10\%$ 、好ましくは $0.2 \sim 5\%$]を使用する方法、(a1)および/または(a2)のカルボキシル基および/または無水カルボキシル基のうち、通常 $0.1 \sim 90\%$ 、好ましくは $1 \sim 40\%$ を水酸化ナトリウムなどのアルカリによって部分中和する方法などの公知の方法が挙げられる。

エマルション(A)の濃度は経時安定性および経済性の観点から通常 $5 \sim 90\%$ 、好ましくは $7 \sim 85\%$ 、さらに好ましくは $10 \sim 80\%$ である。

【0029】

上記界面活性剤としては、非イオン性、カチオン性、アニオン性および両性の界面活性剤が挙げられる。

非イオン性界面活性剤としては、たとえば、アルキレンオキシド(炭素数 $2 \sim 4$)付加型非イオン界面活性剤[高級アルコール(炭素数 $8 \sim 18$)、高級脂肪酸(炭素数 $12 \sim 24$)または高級アルキルアミン(炭素数 $8 \sim 24$)等に直接アルキレンオキシド[炭素数 $2 \sim 4$ 、例えばエチレンオキシド(以下EOと略記)、プロピレンオキシド(以下POと略記)、ブチレンオキシドおよびこれらの2種以上の併用]を付加させたもの[分子量 $158 \sim$ 数平均分子量(以下 M_n と略記) $200,000$];グリコール類にアルキレンオキシドを付加させて得ら

れるポリアルキレングリコール類（分子量150～Mn6,000）に高級脂肪酸などを反応させたもの；多価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルピタンなどの2価～8価またはそれ以上の多価アルコール）に高級脂肪酸を反応させて得られたエステル化物にアルキレンオキシドを付加させたもの（分子量250～Mn3,000）；高級脂肪酸アミドにアルキレンオキシドを付加させたもの（分子量200～Mn30,000）；多価（2価～8価またはそれ以上）アルコールアルキル（炭素数3～60）エーテルにアルキレンオキシドを付加させたもの（分子量120～Mn30,000）；ポリプロピレングリコール（Mn500～5,000）にEOを付加させたもの（Mn1,000～30,000）〔プルロニック型非イオン界面活性剤〕など、および多価アルコール（炭素数3～60）型非イオン界面活性剤〔多価アルコール脂肪酸（炭素数3～60）エステル、多価アルコールアルキル（炭素数3～60）エーテル、脂肪酸（炭素数3～60）アルカノールアミドなど〕などが挙げられる。

【0030】

カチオン界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩型〔テトラアルキル（炭素数4～100）アンモニウム塩、例えばラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクチルジメチルアンモニウムブロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド；トリアルキル（炭素数3～80）ベンジルアンモニウム塩、例えばラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド（塩化ベンザルコニウム）；アルキル（炭素数2～60）ピリジニウム塩、例えばセチルピリジニウムクロライド；ポリオキシアルキレン（炭素数2～4）トリアルキルアンモニウム塩、例えばポリオキシエチレントリメチルアンモニウムクロライド；サパミン型第4級アンモニウム塩、例えばステアラミドエチルジエチルメチルアンモニウムメトサルフェート〕、アミン塩型〔脂肪族高級アミン（炭素数12～60、例えばラウリルアミン、ステアリルアミン、セチルアミン、硬化牛脂アミン、ロジンアミンなど）無機酸（塩酸、硫酸、硝酸およびリン酸など）塩または有機酸（炭素数2～22、例えば酢酸、プロピオン酸、ラウリル酸、オレイン酸、安息香酸、コハク酸、アジピン酸、アゼ

ライン酸など) 塩; 脂肪族アミン (炭素数 1~30) の EO 付加物などの無機酸 (前記のもの) 塩または有機酸 (前記のもの) 塩; 3 級アミン (トリエタノールアミンモノステアレート、ステアラミドエチルジエチルメチルエタノールアミンなど) の無機酸 (前記のもの) 塩または有機酸 (前記のもの) 塩など] などが挙げられる。

【0031】

アニオン界面活性剤としては、たとえば、カルボン酸 (炭素数 8~22 の飽和または不飽和脂肪酸) またはその塩、カルボキシメチル化物の塩 [炭素数 8~16 の脂肪族アルコールおよび/またはその EO (1~10 モル) 付加物などのカルボキシメチル化物の塩など]、硫酸エステル塩 [高級アルコール硫酸エステル塩 (炭素数 8~18 の脂肪酸アルコールの硫酸エステル塩など) など]、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩 [炭素数 8~18 の脂肪酸アルコールの EO (1~10 モル) 付加物の硫酸エステル塩]、硫酸化油 (天然の不飽和油脂または不飽和のロウをそのまま硫酸化して中和した塩)、硫酸化脂肪酸エステル (不飽和脂肪酸の低級アルコールエステルを硫酸化して中和した塩)、硫酸化オレフィン (炭素数 12~18 のオレフィンを硫酸化して中和した塩)、スルホン酸塩 [アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、スルホコハク酸ジエステル型、 α -オレフィン (炭素数 12~18) スルホン酸塩、イゲボン T 型など] およびリン酸エステル塩 [高級アルコール (炭素数 8~60) リン酸エステル塩、高級アルコール (炭素数 8~60) EO 付加物リン酸エステル塩、アルキル (炭素数 4~60) フェノール EO 付加物リン酸エステル塩など] が挙げられる。

【0032】

両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤 [高級アルキルアミン (炭素数 12~18) のプロピオン酸 (塩) など]、ベタイン型両性界面活性剤 [アルキル (炭素数 12~18) ジメチルベタイン、アルキル (炭素数 12~18) ジヒドロキシエチルベタインなど]、硫酸エステル (塩) 型両性界面活性剤 [高級アルキル (炭素数 8~18) アミンの硫酸エステル (塩)、ヒドロキシエチルイミダゾリン硫酸エステル (塩) など]、スルホン酸 (塩) 型両性界面活性剤

〔ペンタデシルスルフォタウリン、イミダゾリンスルホン酸（塩）など〕、リン酸エステル（塩）型両性界面活性剤〔グリセリン高級脂肪酸（炭素数8～22）エステル化物のリン酸エステル（塩）など〕などが挙げられる。

【0033】

上記の両性界面活性剤およびアニオン界面活性剤における塩としては、アルカリ金属（ナトリウム、カリウムなど）塩、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウムなど）塩、アンモニウム塩、アルキルアミン（炭素数1～20）塩およびアルカノールアミン（炭素数2～12、例えばモノー、ジーおよびトリエタノールアミン）塩などが挙げられる。

【0034】

本発明における化合物（b）は（a1）と反応し得る官能基を分子中に少なくとも2個有する化合物であれば特に限定されないが、該反応温度はエマルションの経時安定性および塗膜の耐ガソール性の観点から好ましくは0～110℃、更に好ましくは30～80℃である。

【0035】

また、（b）が有する（a1）と反応し得る官能基としては通常、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボジイミド基が挙げられ、上記反応温度、反応速度および副生物が生成しないとの観点から好ましいのはエポキシ基、カルボジイミド基であり、（b）のうち該好ましい官能基を有する化合物としては以下のポリエポキシドおよびポリカルボジイミド化合物が挙げられる。

【0036】

ポリエポキシドとしては、脂肪族系、脂環式系、複素環含有系あるいは芳香環含有系のポリエポキシドが挙げられる。

【0037】

脂肪族ポリエポキシドとしては、多価（2価～8価またはそれ以上）脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル、多価（2価～3価またはそれ以上）脂肪酸のポリグリシジルエステルおよびグリシジル（メタ）アクリレートの（共）重合体などが挙げられる。

多価脂肪族アルコールとしては、ジオール（炭素数エチレングリコール、プロ

ピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコールなど) ; トリオール (グリセリン、トリメチロールプロパンなど) ; 4価~8価またはそれ以上の多価アルコール (ペンタエリスリトール、ジグリセリン、 α -メチルグルコシド、ソルビトール、キシリット、マンニット、ジペンタエリスリトール、グルコース、フルクトース、ショ糖など) ; およびそれらのアルキレンオキサイド (エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 2-, 1, 3-, 2, 3-もしくは1, 4-ブチレンオキサイド、 α -オレフィンオキサイドなど) 付加物が挙げられる。

【0038】

多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテルとしては、2価のグリシジルエーテル [エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール (分子量106~Mn200, 000) ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール (分子量136~Mn200, 000) ジグリシジルエーテルなど] ; 3価のグリシジルエーテル [トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなど] ; 4価またはそれ以上のグリシジルエーテル [ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルなど] などが挙げられる。

【0039】

多価脂肪酸としては、ジカルボン酸 (炭素数2~15、例えばシュウ酸、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、アジピン酸、スベリン酸、ドデカン2酸)、3価以上の脂肪酸 (炭素数6~20、例えばトリカルバリル酸など) などが挙げられる。

多価脂肪酸のポリグリシジルエステルとしては、シュウ酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、トリカルバリルトリグリシジルエステルなどが挙げられる。

【0040】

複素環含有ポリエポキシドとしては、トリスグリシジルメラミンなどが挙げら

れる。

【0041】

脂環式ポリエポキシドとしては、ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス（2，3-エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエール、3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3'，4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペートおよび後述する芳香環含有ポリエポキシドの核水添化物も脂環式系ポリエポキシドに含まれる。

【0042】

芳香環含有ポリエポキシドとしては多価（2価～3価またはそれ以上）フェノールのグリシジルエーテルが挙げられる。

多価フェノールのグリシジルエーテルとしては、2価フェノールのグリシジルエーテル（ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、1，5-ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、ビスフェノールA 2モルとエピクロロヒドリン 3モルの反応により得られるジグリシジルエーテルなど）；3価フェノールのグリシジルエーテル（ピロガロールトリグリシジルエーテルなど）；4価以上のポリフェノールのグリシジルエーテル（フェノールもしくはクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、フェノールとグリオキザール、グルタールアルデヒドもしくはホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル、およびレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテルなど）などが挙げられる。

【0043】

これらのうち、（a）との相溶性の観点から好ましいのは、脂肪族ポリエポキシドおよび芳香環含有ポリエポキシド、さらに好ましいのは、トリメチロールブ

ロパントリグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートの（共）重合体およびビスフェノールAジグリシジルエーテルである。

本発明における（b）のうちのポリエポキシドのエポキシ当量は、（a）との反応性や本発明の熱架橋性樹脂エマルジョンをプラスチック基材に塗布して形成される塗膜の耐ガソール性の観点から好ましくは、50～500、さらに好ましくは60～200である。

【0044】

本発明における（b）のうちのポリカルボジイミド化合物は、一般的にポリイソシアネートをカルボジイミド化触媒であるホスホレン化合物を使用してカルボジイミド化したものであり、該ポリイソシアネートとしては、従来からポリウレタン原料とされているものが使用できる。

該ポリイソシアネートとしては、炭素数（NCO基中の炭素を除く、以下同様）6～20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2～18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートの変性物（ウレタン基、アロファネート基、ウレア基、ピウレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基およびオキサゾリドン基等を含有する変性物など）およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0045】

芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、ジイソシアネート〔1, 3-および/または1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-および/または2, 6-トリレンジイソシアネート（TDI）、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、m-およびp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート、2, 4'-および/または4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジイソシアナトジフェニルメタンなど〕、2官能以上のポリイソシアネートの混合物（粗製TDI、粗製MDI〔粗製ジアミノジフェニルメタン〔ホルムアルデヒドと芳香族アミン（アニリン）もしくはその混合物との縮合生成物でありジアミノジフェニルメタンと

少量（5～20重量％）の3官能以上のポリアミンとの混合物] のホスゲン化物] など]、3官能以上のポリイソシアネート[4, 4', 4"-トリフェニルメタントリイソシアネートなど] などが挙げられる。

【0046】

脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、ジイソシアネート[エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネートなど]、3官能以上のポリイソシアネート[2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネートなど] などが挙げられる。

【0047】

脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-および/または2, 6-ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0048】

芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート(XDI)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I) などが挙げられる。

【0049】

また、上記ポリイソシアネートの変性物の具体例としては、MDI、TDI、HDI、IPDIなどのウレタン変性物、ビウレット変性物、イソシアヌレート変性物、トリヒドロカルビルホスフェート変性物、およびこれらの混合物が挙げられる。

該ウレタン変性ポリイソシアネート[過剰のポリイソシアネート(TDI、M

DI など) とポリオールとを反応させて得られる遊離イソシアネート含有プレポリマー] の製造に用いるポリオールとしては、当量が30~200のポリオールたとえばグリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなど)、トリオール(トリメチロールプロパン、グリセリンなど)、4官能以上の高官能ポリオール(ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)およびこれらのアルキレンオキサイド(EOおよび/またはプロピレンオキサイド)(1~40モル)付加物が挙げられる。これらのうち好ましいのは、グリコールおよびトリオールである。

上記変性ポリイソシアネートおよびプレポリマーの遊離イソシアネート基含量は通常8~33%、好ましくは10~30%、とくに好ましくは12~29%である。

【0050】

上記ポリイソシアネートのうち(a)との相溶性の観点から好ましいのは、脂肪族ポリイソシアネート、さらに好ましいのは脂肪族ジイソシアネート、とくに好ましいのはテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)である。

【0051】

本発明における(B)は(b)をエマルション化したものであり、その作成方法は特に限定されないが、(A)と同様に(b)をトルエンなどの溶剤に溶解し、ディスパーサー等で攪拌乳化した後、加熱減圧下で溶剤を留去する方法や(b)の融点以上に加熱した後、乳化する方法が挙げられる。また乳化方法としては、前述した界面活性剤などの乳化剤[使用量は(b)の重量に基づいて0.1~10%]を使用して、(b)を水に10~60重量%の濃度で乳化する方法などの公知の方法が挙げられる。

【0052】

本発明における(a)と(b)の重量比は通常99:1~50:50、好ましくは97:3~60:40、更に好ましくは95:5~70:30である。(b)の割合が1未満では本発明の熱架橋性樹脂エマルションをプラスチック基材に塗布して形成される塗膜の耐ガソール性が悪くなり、50を超えるとプラスチ

ック基材との接着性が悪くなる。

【0053】

また本発明の熱架橋性エマルションにはその固形分中および／または水相に、種々の用途、必要に応じ、該エマルションの特性を阻害しない範囲で公知の他の添加剤を加えることができる。該添加剤としては、着色料、分散剤、反応促進剤、補強剤、つや消し剤、酸化防止剤、難燃剤および／または紫外線吸収剤等が挙げられる。

【0054】

着色料としては、例えば無機顔料、有機顔料、染料などが挙げられる。

無機顔料としては、白色顔料（酸化チタン、リトボン、鉛白、亜鉛華など）、コバルト化合物（オーレオリン、コバルトグリーン、セルリアンブルー、コバルトブルー、コバルトバイオレットなど）、鉄化合物（酸化鉄、紺青など）、クロム化合物（酸化クロム、クロム酸鉛、クロム酸バリウムなど）、硫化物（硫化カドミウム、カドミウムイエロー、ウルトラマリンなど）などが挙げられる。

有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ系、モノアゾ系、ジスアゾ系、キレートアゾ系など）、多環式顔料（ベンジイミダゾロン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ジオキササン系、イソインドリノン系、チオインジゴ系、ペリレン系、キノフタロン系、アンスラキノロン系など）などが挙げられる。

染料としては、アゾ系、アンスラキノロン系、インジゴイド系、硫化系、トリフェニルメタン系、ピラゾロン系、スチルベン系、ジフェニルメタン系、キサンテン系、アリザリン系、アクリジン系、キノンイミン系、チアゾール系、メチン系、ニトロ系、ニトロソ系、アニリン系などが挙げられる。

着色料の使用量は、（a）と（b）の合計重量に基づいて通常30%以下、好ましくは5～25%である。

【0055】

分散剤としては、Mnが1,000～100,000の分散剤、例えばナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物（Mn1,000～10,000）、ポリスチレンスルホン酸塩〔アルカリ金属（ナトリウム、カリウムなど）塩など〕（Mn1,000～100,000）、ポリアクリル酸塩〔アルカリ金属（ナトリウム

、カリウムなど) 塩など] (M_n 2,000~50,000)、カルボキシメチルセルロースおよびポリビニルアルコール等が挙げられる。

分散剤の使用量は、(a) と (b) の合計重量に基づいて通常 10% 以下、好ましくは 0.2~5% である。

【0056】

反応促進剤としては、(a) が含有するカルボキシル基および／またはカルボン酸無水物基と (b) の官能基との触媒作用を有する公知のものであれば特に限定されず、酸性反応促進剤 (硫酸、塩酸、スルホン酸、塩化アルミなど)、塩基性反応促進剤 (酢酸ナトリウム、酸化カルシウム、3級アミン)、金属触媒 (ジブチルスズオキシド、テトラブチルチタネートなど) などが挙げられる。

反応促進剤の使用量は、(a) と (b) の合計重量に基づいて通常 5% 以下、好ましくは 0.01~0.5% である。

【0057】

補強剤としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、けい酸、けい酸塩、アスベスト、マイカ、ガラス繊維、ガラスバルーン、カーボン繊維、金属繊維、セラミックウイスカ、チタンウイスカなどが挙げられる。

補強剤の使用量は、(a) と (b) の合計重量に基づいて通常 50% 以下、好ましくは 5~30% である。

【0058】

つや消し剤としては、上記補強剤として例示したもの他、ポリエチレンおよび／またはポリプロピレンなどのポリオレフィンの微粒子などが挙げられる。

つや消し剤の使用量は、(a) と (b) の合計重量に基づいて通常 10% 以下、好ましくは 0.5~5% である。

【0059】

酸化防止剤としては、フェノール系 [2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール (BHT)、2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール) など]、硫黄系 [ジラウリル 3,3'-チオジプロピオネート (DLTDP)、ジステアリル 3,3'-チオジプロピオネート (DSTDP) など]、リン系 [トリフェニルホスファイト (TPP)、トリイソデシルホスファイト (TD

P) など]、アミン系 [オクチルジフェニルアミン、N-n-ブチル-p-アミノフェノール、N, N-ジイソプロピル-p-フェニレンジアミンなど] などが挙げられる。

酸化防止剤の使用量は、(a) と (b) の合計重量に基づいて通常 5% 以下、好ましくは 0.05~1% である。

【0060】

難燃剤としては、リン酸エステル系 [トリクレジルホスフェート、トリス (2, 3ジブロモプロピル) ホスフェートなど]、臭素系 [デカブロモビフェニルエーテルなど]、三酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、ホウ酸塩系 (ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウムなど)、水酸化アルミニウム、赤リン、水酸化マグネシウム、ポリリン酸アンモニウム、ヘット酸、テトラブロモビスフェノール A 等が挙げられる。

難燃剤の使用量は、(a) と (b) の合計重量に基づいて通常 30% 以下、好ましくは 5~25% である。

【0061】

紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系 (2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンなど)、サリチレート系 (フェニルサリチレート、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなど)、ベンゾトリアゾール系 [(2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾールなど]、アクリル系 [エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、メチル-2-カルボメトキシ-3-(パラメトキシベンジル) アクリレートなど] などが挙げられる。

紫外線吸収剤の使用量は、(a) と (b) の合計重量に基づいて通常 5% 以下、好ましくは 0.05~1% である。

【0062】

これら添加剤の添加方法は特に限定されないが、(1) (a1) および/または (a2) に予め混合しておく方法、(2) (a1) と (a2) を混合する際に添加する方法、(3) (a) をエマルション化して (A) にする際に添加する方

法、(4) (b) に予め混合しておく方法、(5) (b) をエマルション化して (B) にする際に添加する方法、(6) (A) と (B) とを混合する際に添加する方法等が挙げられる。これらのうち、エマルションの安定性と添加剤の効果の観点から好ましいのは (1) および (2)、添加剤に熱的变化を与えないという観点からさらに好ましいのは (2) である。

【0063】

本発明の熱架橋性樹脂エマルションは各種基材を対象として、例えばプライマー、塗料などのコーティング剤および接着剤として幅広く用いることができる。

適用できる基材としては種々の無機物〔金属（鉄、錫メッキ鋼板、亜鉛メッキ鋼板、アルミニウムなど）、ガラス、瓦スレート、セラミックなど〕、有機物〔木材、紙、布（天然繊維、化学繊維および合成繊維などの織布および不織布など）、ゴム〔天然ゴム、合成ゴム（クロロプレンゴム、イソプレンゴム、ネオプレンゴムなど）、プラスチック〔ポリオレフィン樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン・ α -オレフィン共重合体など）、ポリスチレン、ABS、塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、変性ポリフェニレンオキシド（PPO）、ポリメチルメタクリレート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂およびそれらの複合材料など〕など〕などが挙げられ、好ましいのはポリオレフィンからなる基材である。

【0064】

本発明の熱架橋性樹脂エマルションを上記基材に塗布し、さらに上塗り塗装する方法としては特に限定されず、形成される塗膜の平滑性や接着性の効果の観点から好ましいのは、以下の方法である。即ち、必要により水や有機溶剤（トルエン、メチルエチルケトンおよび／またはイソプロピルアルコールなど）等で洗浄した基材に塗布した後、乾燥させ、さらに1種以上の上塗り塗料を塗布して定着させる。

【0065】

本発明の熱架橋性樹脂エマルションの塗布膜厚は種々変えることができるが、乾燥時の膜厚として通常1～200 μm 、好ましくは3～100 μm 、さらに好

ましくは $5\sim 50\mu\text{m}$ である。

塗布方法としては、スプレー塗装、刷毛塗り、コテ塗り、ロール塗り、流し塗りおよび浸漬法などが挙げられるが、塗布速度や塗布面の平滑性の観点から好ましいのはスプレー塗布である。

塗布後の乾燥は室温ないし加熱（例えば $40\sim 270^{\circ}\text{C}$ で10秒～120分）して行うことができるが、乾燥速度と基材変形の観点から好ましいのは、 $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ で5～60分、さらに好ましいのは $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ で10～30分である。

【0066】

上塗り塗料としては特に限定されず、アクリル塗料、ウレタン塗料、ポリエステル塗料およびエポキシ塗料が挙げられ、また硬化タイプによっても、非硬化タイプ（ラッカーなど）、イソシアネート硬化、エポキシ硬化、酸-エポキシ硬化およびメラミン硬化などが挙げられるが、外観や傷付き性の観点から好ましいのはイソシアネート硬化タイプのアクリル塗料である。また、上塗り塗料には（1）顔料などを含んだ塗料を1層だけ塗布するタイプ、（2）顔料を含まないクリアーの塗料を1層だけ塗布するタイプ、（3）顔料を含んだ下地塗料（ベースコート）を塗布した上に顔料を含まないクリアーの塗料を重ねて塗布するタイプ等が挙げられるが、これらのうち美観や耐久性の観点から好ましいのは（3）である。

【0067】

上塗り塗料の塗装膜厚は、乾燥時の膜厚として通常 $5\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 100\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $15\sim 50\mu\text{m}$ である。

上塗り塗料の塗装方法としては、上記熱架橋性樹脂エマルションの方法と同様の方法が挙げられ、塗装速度や塗装面の平滑性の観点から好ましいのはスプレー塗装である。

上塗り塗料を塗布した後、定着させるための焼き付け条件は、通常 $20\sim 180^{\circ}\text{C}$ で10秒～120分、定着速度と基材変形の観点から好ましくは $40\sim 120^{\circ}\text{C}$ で5～60分、さらに好ましくは $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ で10～30分である。

【0068】

本発明の熱架橋性エマルションは、ポリオレフィン樹脂からなる基材、特にポリプロピレン系成形品の表面処理用の非ハロゲン型完全水系プライマーとして広く用いられ、また上記基材に該熱架橋性エマルションを塗布後、さらに1種以上の上塗り塗料で塗装した塗装物は、各産業分野、特に自動車分野における内外装材料として幅広く用いられる。

【0069】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の「部」は重量部、％は重量％を表す。

なお、性能評価に用いた試験法、測定法は下記の通りである。

(1) 80℃造膜性

エマルションを試験板（ポリプロピレン標準板：150×70×2mm）にスプレー機〔アネスト岩田（株）製EBG-115EXB〕を用いてスプレー塗布し、80℃にて10分間乾燥させた（乾燥膜厚約10μm）後、その外観を目視観察し、判定した。

＜判定基準＞◎：十分に造膜し、ムラが認められない

○：多少ムラがあるが膜状

△：エマルション樹脂粒子が融解しているが膜状ではない

×：エマルション樹脂粒子がそのままの形状で基材上に付着

(2) 接着性

上記(1)で得られた塗布板に、さらに上塗り塗料を塗装して得られた塗布板の塗膜面について、JIS K5400に準拠した碁盤目テープ法による付着性試験を行った。碁盤目100のうち、塗膜が剥離しなかった部分の数を0～100で表した。

(3) 耐ガソール性

上記(2)と同様に上塗り塗料を塗装して得られた塗布板をレギュラーガソリン90部とエチルアルコール10部の混合溶剤中に室温（20～30℃）で1時間浸漬後、塗膜の外観を観察した。

【0070】

製造例 1

市販の高分子量ポリオレフィン樹脂（プロピレン・ α オレフィンコポリマー、三井化学（株）製タフマーXR107L）を熱減成（窒素ガス通気下、常圧、360℃×80分にて実施）して得られた M_n 4,500の低分子量ポリオレフィン95部、無水マレイン酸5部、キシレン100部を冷却管付き三ツ口フラスコに入れ、窒素置換した後、窒素通気下に130℃まで加熱昇温し、均一に溶解した。

ここにキシレン10部に溶解したジクミルパーオキサイド0.5部を滴下した後、キシレン還流温度まで昇温し、3時間攪拌を続けた。その後、減圧下にキシレンを留去し、 M_n 5,000の反応生成物（a1-ア）を得た。

【0071】

製造例 2

製造例1で使用した低分子量ポリオレフィンを、市販の高分子量ポリオレフィン樹脂［ポリプロピレン、住友化学（株）製ノーブレンH501］を熱減成（窒素ガス通気下、常圧、360℃×70分にて実施）して得られた M_n 4,500の低分子量ポリオレフィンに代えた以外は製造例1と同様の方法で、 M_n 5,000の反応生成物（a1-イ）を得た。

【0072】

比較製造例 1

製造例1で使用した低分子量ポリオレフィンを、市販の高分子量ポリオレフィン樹脂［プロピレン・ α オレフィンコポリマー、三井化学（株）製タフマーXR107L］を熱減成して得られた M_n 50,000のポリオレフィンに代えた以外は製造例1と同様の方法で、 M_n 50,000の反応生成物（a1-ウ）を得た。

【0073】

製造例 3

ドデシルメタクリレート／ブチルアクリレート／アクリル酸（重量比70／25／5）の混合モノマー100部、キシレン100部を冷却管付き三ツ口フラスコに入れ、窒素置換した後、密閉下155℃まで加熱昇温した。ここにキシレン

10部に溶解したジクミルパーオキサイド1部を2時間かけて滴下した後、2時間攪拌を続けた。その後、減圧下にキシレンを留去し、 M_n 5,000、 T_g -45℃のアクリル樹脂（a2-ア）を得た。

【0074】

比較製造例2

製造例3の反応温度を140℃、ジクミルパーオキサイド量を0.4部に代えた以外は製造例3と同様の方法で M_n 50,000、 T_g -45℃のアクリル樹脂（a2-イ）を得た。

【0075】

比較製造例3

製造例3の混合モノマーをメチルメタクリレート／ブチルアクリレート／メタクリル酸（重量比70／25／5）に代えた以外は製造例3と同様の方法で M_n 5,000、 T_g 65℃のアクリル樹脂（a2-ウ）を得た。

【0076】

製造例4～5、比較製造例4～7

製造例1～3、比較製造例1～3で得た反応生成物（a1-ア～ウ）とアクリル樹脂（a2-ア～ウ）を表1に示す割合で三ツロフラスコに入れ80℃に加熱して溶解し、均一混合物を得た。別に作成した0.4%の水酸化ナトリウム水溶液300部中に該混合物を滴下しながら90℃を保つように保温しながら乳化し、固形分25%のエマルション（A-1～6）を得た。

【0077】

比較製造例8

製造例1で得られた（a1-ア）と製造例3で得られた（a2-ア）を固形分重量比が80／20となるように個別に、水酸化ナトリウム水溶液300部中に滴下した以外は製造例4～5、比較製造例4～7と同様の操作を行い、固形分25%のエマルション（A-7）を得た。

【0078】

比較製造例9

市販の高分子量ポリオレフィン樹脂〔プロピレン・ α オレフィンコポリマー、

三井化学（株）製タフマーXR107L]を熱減成することによって得られたMn4, 500の低分子量ポリオレフィン95部、無水マレイン酸5部、キシレン100部を冷却管付き三口フラスコに入れ、窒素置換した後、窒素通気下に130℃まで加熱昇温し、均一に溶解した。ここにキシレン10部に溶解したジクミルパーオキサイド0.5部を滴下した後、キシレン還流温度まで昇温し、3時間攪拌を続けた。その後、ドデシルメタクリレート／ブチルアクリレート／アクリル酸（モル比70／25／5）の混合モノマー20部とキシレン30部の混合物と、キシレン10部に溶解したジクミルパーオキサイド1部を加圧下で別々に同時に3時間かけて滴下し、さらに2時間攪拌を続けた後、90℃まで冷却した。

得られた樹脂溶液を別に用意した0.4%の水酸化ナトリウム水溶液500部中に滴下しながら90℃を保つ様に保温しながら乳化し、固形分25%のエマルション（A-8）を得た。

【0079】

実施例1～3、比較例1～7

製造例4～5、比較製造例4～9で得たエマルション（A-1～8）と市販のエポキシエマルション〔ジャパニエポキシレジン（株）製880SAW65、以下EEと略記）またはカルボジイミドエマルション〔日清紡（株）製カルボジライトE-02、以下CEと略記〕を表2に示す割合で混合し、固形分濃度25%になるように水で希釈調整し、実施例1～3、比較例1～7の熱架橋性エマルションを作成した。

本熱架橋性エマルションを、水洗、風乾したポリプロピレン標準板（射出成形板、150×70×2mm）の表面にスプレー機〔アネスト岩田（株）製EBG-115EXB〕を用いてスプレーし、80℃にて10分間乾燥させた（乾燥膜厚約10μm）後、その外観を観察し、80℃造膜性を確認した。

その後、各塗膜の上に市販のメラミンアルキッド系上塗り塗料〔日本ビーケミカル（株）製「フレキセン#101」〕をシンナー〔日本ビーケミカル（株）製「#101-10」〕にて2：1（塗料／シンナー、重量比）に希釈し、スプレー機〔アネスト岩田（株）製EBG-115EXB〕を用いてスプレーした後、室温で15分間静置し、循環乾燥機で80℃、20分間焼き付けを行った（乾燥

膜厚；約40 μ m)。得られた各塗膜について接着性試験、耐ガソール性試験を行った。結果を表3に示す。

【0080】

【表1】

エマルション (A)	反応生成物 (a1)	アクリル樹脂 (a2)	(a1) / (a2) (固形分重量比)
A-1	a1-ア	a2-ア	80/20
A-2	a1-イ	a2-ア	80/20
A-3	a1-ウ	a2-ア	80/20
A-4	a1-ア	a2-イ	80/20
A-5	a1-ア	a2-ウ	80/20
A-6	a1-ア	a2-ア	40/60

【0081】

【表 2】

実施例／比較例	エマルション (A)	市販エマルション (B)	(A)／(B) (固形分重量比)
実施例 1	A-1	EE	95／5
実施例 2	A-2	EE	95／5
実施例 3	A-1	CE	95／5
比較例 1	A-3	EE	95／5
比較例 2	A-4	EE	95／5
比較例 3	A-5	EE	95／5
比較例 4	A-6	EE	95／5
比較例 5	A-7	EE	95／5
比較例 6	A-8	EE	95／5
比較例 7	A-1	EE	40／60

【0082】

【表 3】

実施例／比較例	80℃造膜性	接着性 (基盤目付着性試験)	耐ガソール性
実施例 1	◎	100/100	異常なし
実施例 2	○	100/100	異常なし
実施例 3	◎	100/100	異常なし
比較例 1	×	5/100	膨れ発生
比較例 2	△	20/100	膨れ発生
比較例 3	△	20/100	膨れ発生
比較例 4	◎	50/100	膨れ発生
比較例 5	○	90/100	膨れ発生
比較例 6	△	80/100	膨れ発生
比較例 7	△	30/100	膨れ発生

【0083】

【発明の効果】

本発明の熱架橋性エマルションは下記の効果を奏することから極めて有用である。

- (1) 環境汚染の原因となり得るハロゲンや有機溶剤を含有しない。
- (2) ポリオレフィン樹脂基材と上塗り塗料の塗膜の双方に優れた接着力を有する。
- (3) 得られた塗膜はガソリンやアルコール等の薬品に対して優れた耐性（耐ガソール性）を有する。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来、ポリオレフィン樹脂からなる基材用の非塩素系溶剤併用プライマーは溶剤を含有する点で環境配慮材料としてはふさわしくなく、また、完全水系を目指したポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂およびウレタン樹脂の各エマルションを組み合わせたタイプでは、各樹脂が相溶し難いことから基材との十分な接着性が得られないという問題点があった。

【解決手段】 不飽和ジカルボン酸および／またはその無水物で変性された低分子量ポリオレフィンと特定のアクリル樹脂との混合物からなるエマルションと、該変性低分子量ポリオレフィンと反応しうる官能基を有する化合物のエマルションとからなることを特徴とする熱架橋性樹脂エマルション。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002288]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日
[変更理由] 新規登録
住 所 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
氏 名 三洋化成工業株式会社
2. 変更年月日 2003年 4月 7日
[変更理由] 名称変更
住 所 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
氏 名 三洋化成工業株式会社